

PRVPATENT- OCH REGISTRERINGSVERKET
Patentavdelningen**Intyg
Certificate**

REC'D 11 JAN 2005

WIPO

PCT

Härmed intygas att bifogade kopior överensstämmer med de handlingar som ursprungligen ingivits till Patent- och registreringsverket i nedannämnda ansökan.

This is to certify that the annexed is a true copy of the documents as originally filed with the Patent- and Registration Office in connection with the following patent application.



(71) Sökande Boliden Contech AB, Skellefteå SE
Applicant (s)

(21) Patentansökningsnummer 0303391-7
Patent application number

(86) Ingivningsdatum 2003-12-17
Date of filing

Stockholm, 2004-10-22

För Patent- och registreringsverket
For the Patent- and Registration Office

Hjärdís Segerlund

Avgift
Fee 170:-

**PRIORITY
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

FÖRFARANDE FÖR ÅTERVINNING AV UTTJÄNT SELENFILTERMASSA

- 5 Uppfinningen avser ett förfarande för återvinning av uttjänt selenfiltermassa innehållande ett inert material, efter upptagning av kvicksilver av en i massan närvarande aktiv substans innehållande selen. Selenet föreligger i uttjänta selenfilter, dels i oförbrukad aktiv massa och där huvudsakligen som elementärt selen, dels i reagerad massa som kvicksilverselenider.
- 10 Selenfilter används för upptagning av vanligen små mängder av gasformigt elementärt kvicksilver ur gaser och innehåller en massa av bestående av en aktiv substans av elementärt selen, selensulfid eller annan aktiv selenförening med förmåga att reagera med elementärt kvicksilver. Massan består till sin huvuddel av
- 15 en bärare av ett inert material, som kan bestå av silika, aluminiumoxid eller av ett keramiskt material. Ett sådant filter som är allmänt använt för olika ändamål sedan cirka trettio år beskrivs i US 3 786 619 och även en lämplig metod att framställa filtret anvisas.
- 20 Vid filtrets användning kommer den aktiva substansen alltmer att konsumeras under bildning av kvicksilverselenid och efter viss tids användning kommer filtrets prestanda att minska så att dess kvicksilverupptagningsförmåga och reningseffekt inte längre är godtagbar. Massan i filtret bytes därvid mot ny massa och den gamla och uttjänta massan måste idag deponeras på därför lämpligt sätt.
- 25 En sådan deponering är kostsam i sig själv och medför betydande stora deponeringsavgifter. Den vållar dessutom ofta problem av flera andra orsaker, bland annat ur miljösynpunkt, och såväl bärmaterial som den aktiva substansen har ett betydande värde. Begagnade filtermassor innehåller som inledningsvis antytts en del oförbrukad aktiv substans med selen, medan resten av
- 30 seleninnehållet i den aktiva substansen har reagerat med kvicksilver till bildning av den mycket stabila föreningen kvicksilverselenid, HgSe .

Den uttjanta massan kan typiskt innehålla 1-5 vikt-% Hg och fortfarande 3-5 vikt-% oförbrukat elementärt selen.

- En upparbetningsmetod för återvinning av aktiv substans och/eller bärarmaterial är således högst önskvärd. Det är även önskvärt att kvicksilver i massan kan separeras från den inerta bäraren i massan, så att mängden material som måste deponeras blir så liten som möjligt, bland annat för att minska deponeringskostnaderna.
- 10 Det har tidigare föreslagits metoder att vid relativt höga temperaturer och i närvaro av selen behandla kvicksilverhaltigt avfall för att avdriva kvicksilvret i avfallet som gasformiga selenider. Ett sådant förfarande, avsett främst för uttjanta batterier av knapptyp, beskrivs i EP 0655794, där batterierna i närvaro av selen behandlas i en rullugn vid cirka 800°C för avdrivning av kvicksilver som selenid
- 15 och därmed oskadliggörande av batterierna.

- Sådana tidigare kända föreslagna förfaranden för destruering av kvicksilverinnehållande material är emellertid inte tillämpliga eller ens möjliga för behandling av uttjanta selenfiltermassor och ännu mindre om dessa skall återvinnas. Det kommer nämligen att uppstå problem med uppfångningen av kvicksilver förekommande som elementärt kvicksilver, Hg^0 , och som selenid, HgSe . Även selenet kommer att vålla besvär att separera för en återvinning.
- 20

- Syftet med uppfinningen är att anvisa ett förfarande som gör det möjligt ur såväl ekonomisk som miljömässig synpunkt att upparbeta uttjanta selenfiltermassor så att en återvinning av såväl selen som massa kan ske. Därmed kan också med andra ord en uttjänt selenfiltermassa renas och återanvändas, medan uppfångat kvicksilver i massan separeras och deponeras i lämplig stabil form
- 25

- I detta syfte behandlas massan i de steg som framgår av tillhörande patentkrav. Vid återvinningsförfarandet behandlas den begagnade och uttjanta selenfiltermassan först med en väteperoxidlösning, lämpligen med en styrka av
- 30

omkring 50 %, för utlakning av seleninnehållet i väsentligen all oförbrukad aktiv substans i massan till bildning av selensyrlighet. Den resulterande selensyrligheten separeras därefter och avskiljs. Denna selensyrlighet förs sedan lämpligen till en anläggning för framställning av ny selenfiltermassa.

5

Den från lösning befriade filtermassan behandlas sedan med kungsvatten, företrädesvis vid förhöjd temperatur, för upplösning av väsentligen all däri närvarande kvicksilverselenid. Resten av massan som huvudsakligen utgörs av den inerta bäraren förblir väsentligen olöst. Kungsvattenlösningen med sitt
10 innehåll av däri löst kvicksilver och selen från den upplösta kvicksilverseleniden separeras från massan och avskiljs.

Kungsvattenlösningen värms och luftas därefter lämpligen för avdrivning av eventuellt överskott av kungsvatten. Om man önskar återvinna selen från
15 lösningen inleds SO_2 i lösningen efter en partiell neutralisation genom lämplig pH-justering, varvid selen kan fällas som elementärt selen, Se(s) , vilken kan användas för framställning av selensyrlighet, som utnyttjas för framställning av nya filter. Kvicksilvret kan efter ytterligare partiell neutralisation av lösningen utfällas som någon annan svårslöslig förening än selenid, exempelvis sulfid.
20 Lösningen kan alltså upparbetas för återvinning av selenet däri och även kvicksilverinnehållet kan utvinnas i en lämplig form för ur miljösynpunkt säker deponering. En sådan upparbetning är dock inte alltid möjlig eller önskvärd och då kommer kvicksilvret och selenet i lösningen att falla ut som HgSe efter en neutralisation och kvicksilver omhändertas således i denna mycket stabila form
25 för deponering. Det föredras dock att såsom antyds utvinna selenet för förnyad användning och deponera kvicksilvret i annan stabil form, exempelvis sulfid.

Massan som nu är väsentligen befriad från kungsvattenlösningen och som innehåller endast inert material tvättas och torkas samt förs därefter liksom den
30 tidigare avskilda selensyrligheten med fördel till framställning av ny selenfiltermassa.

Uppfinningen skall nu närmare beskrivas i en föredragen utföringsform som illustreras i figuren, som visar ett schematiskt flytschema över en sådan process.

Selenfiltermassan förs först till en tank för en "lakning 1", där massan lakas med
 5 cirka 50 % väteperoxid, H_2O_2 , för utlakning av selen, dvs. av icke kvicksilverbundet, oförbrukat seleninnehåll i den aktiva massan. Denna lakning kan genomföras i flera steg. Härvid bildas selensyrlighet, H_2SeO_3 , som kan användas som ingående material vid framställning av selenfiltermassa, såsom framgår av den tidigare nämnda US 3786619. Lösning innehållande selensyrlighet
 10 uttas sålunda och leds till en renings- och filtreringsenhet från vilken ren selensyrlighet förs vidare till en anläggning för framställning av selenfiltermassa.

Lakresten från "lakning 1", dvs den kvarvarande selenfiltermassan med sitt innehåll av kvicksilverselenid, utsätts därefter för ytterligare ett laksteg i "lakning
 15 2". Vid lakningen, som genomförs med kungsvatten, dvs. koncentrerad salpetersyra blandat med tre gånger så mycket koncentrerad saltsyra, kommer den fasta kvicksilverseleniden att lösas upp under bildning av en lösning innehållande selen och kvicksilver i jonform. Eventuellt kan laktanken nu värmas så att lakningen sker vid en förhöjd temperatur. Lakningen pågår tills hela eller
 20 åtminstone nästan hela kvicksilverselenidinnehållet har lösts upp.

Lösningen med sitt lösta innehåll av kvicksilver och selen separeras från lakresten, som väsentligen utgörs av den inerta bäraren i massan. Lakresten uttas och tvättas med vatten och torkas så att en lämplig bärarråvara för framställning
 25 av selenfiltermassa erhålls, varefter den förs till en anläggning för sådan framställning.

Kungsvattenlösningen från "lakning 2" värms och blåses med luft för avdrivning av överskott av kungsvatten, varefter lösningen neutraliseras partiellt i två steg så
 30 att selenet först kan fällas med SO_2 under bildning av $Se(s)$, varefter fällningen av elementärt selen separeras ifrån lösningen. Kvicksilvret utfälls därefter med

natriumsulfid eller annan sulfid som HgS , som kan separeras och uttas för deponering.

5 Fällningen av elementärt selen, Se(s) , från neutralisationssteget kan efter lämplig rening föras till anläggningen för filterframställning.

Uppfinningshöjden för uppfinningen skall nu även belysas ur miljö- och ekonomisk synvinkel.

- 10 Uttjänt filtermassa kan bedömas innehålla maximalt 125 kg kvicksilver per kubikmeter. Överförd till HgS med en densitet av 8100 kg/m^3 , uppstår en volym av ca 18 liter finkörnigt slam. Även om andra ämnen i mindre mängder skulle följa med i fällningen, så kommer inte volymen att överstiga 50 liter, vilket innebär att volymen av kvicksilverhaltigt avfall, som skall deponeras, endast blir
- 15 ca 5 % av den ursprungliga. Deponeringsbehovet minskar således till en tjugondel, när uttjänta selenfilter upparbetas enligt uppfinningen. I de fall selenet från bildade kvicksilverselenider i massan återvinns får man i princip inget selenavfall med därtill åtföljande förluster.
- 20 Kostnadsminskningen vid förfarandet enligt uppfinningen är väsentlig. En direkt omräkning mot volymen skulle sålunda medföra en sänkning av deponikostnaden med hela 95 %. Även återanvändningen av den renade bärarmassan medför en stor kostnadsbesparing.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20

Exempel

Vid orienterande försök genomfördes lakning av en filtermassa med en ingående Hg-halt av 2,72 % och en Se-halt av 5,5 %. Vid lakning 1 med väteperoxid utlakades totalt 72 % av selenet i massan. Vid en efterföljande lakning 2 med kungsvatten kunde 99 % av ingående kvicksilver och samtidigt även 25 % av det ursprungliga selenet lakas ut. Lösningen neutraliserades och selen och kvicksilver fälldes ut som sulfider. Efter utfällningen innehöll lösningen <0,001 % av ingående mängd kvicksilver och 2,5 % av ingående mängd selen. Efter tvättning av den lakade massan innehölls denna endast 0,2 % Hg av ingående mängd, vilket motsvarar en halt av kvicksilver i den färdiglakade bärarmassan av cirka 0,005 %. Det har således i dessa försök visat sig möjligt att selektivt laka ut selenet som då kan återföras till produktion av selenfiltermassa. Utlakningen av kvicksilver har också visat sig effektiv och förfarandet enligt uppfinningen har reducerat deponivolymen i form av kvicksilversulfid till ungefär en åttiondel av den ursprungliga.

PATENTKRAV

1. Förfarande för återvinning av uttjänt selenfiltermassa innehållande ett inert material, efter upptagning av kvicksilver av en i massan närvarande aktiv substans innehållande selen, k ä n n e t e c k n a t a v a t t massan behandlas med en väteperoxidlösning för utlakning av seleninnehållet i väsentligen all oförbrukad aktiv substans i massan till bildning av selensyrlighet, att den resulterande selensyrligheten separeras och avskiljs för användning, att den från lösning befriade massan behandlas med kungsvatten för upplösning av väsentligen all däri närvarande kvicksilverselenid, att kungsvattenlösningen med sitt innehåll av kvicksilver och selen separeras från massan och avskiljs och att kvicksilvret i lösningen utfälls och avskiljs i deponerbar form.
5
2. Förfarande enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a t a v a t t selen selektivt separeras och utvinns från kungsvattenlösningen efter justering av dess pH-värde och avskiljs efter utfällning som elementärt selen, som är lämplig för framställning av ny selenfiltermassa.
10
3. Förfarande enligt något av krav 1 –2, k ä n n e t e c k n a t a v a t t behandlingen med kungsvatten sker vid förhöjd temperatur.
15
4. Förfarande enligt något av krav 1 –3, k ä n n e t e c k n a t a v a t t den från kungsvattenlösning befriade massan innehållande endast inert bärar-material efter tvättning och torkning förs till framställning av ny selenfiltermassa.
20
5. Förfarande enligt något av krav 1 –4, k ä n n e t e c k n a t a v a t t bildad selensyrlighet vid väteperoxidlakningen förs till framställning av ny selenfiltermassa.
25

SAMMANDRAG

- Förfarande för återvinning av uttjänt selenfiltermassa innehållande ett inert material, efter upptagning av kvicksilver av en i massan närvarande aktiv substans
- 5 innehållande selen. Den uttjänta massan behandlas med en väteperoxidlösning för utlakning av seleninnehållet i väsentligen all oförbrukad aktiv substans i massan till bildning av selensyrlighet. Den resulterande selensyrligheten separeras och avskiljs för användning. Den från lösning befriade massan behandlas med kungsvatten för upplösning av väsentligen all däri närvarande kvicksilverselenid,
- 10 Kungsvattenlösningen med sitt innehåll av kvicksilver och selen separeras från massan och avskiljs. Den från kungsvattenlösningen befriade massan nu innehållande endast inert bärmaterial förs efter tvättning och torkning liksom den tidigare avskilda selensyrligheten lämpligen till framställning av ny selenfiltermassa. Efter partiell neutralisation av lösningen utfälls kvicksilver i
- 15 deponerbar form. Selen kan dessförinnan separeras selektivt och utvinnas från kungsvattenlösningen efter justering av dess pH-värde och avskiljas efter utfällning som elementärt selen som kan användas för framställning av ny selenfiltermassa. Återvunnet seleninnehåll och inert bärmaterial i selenfiltret kan med fördel användas till framställning av nya selenfilter.

P
1
4
5
5
5
5
5

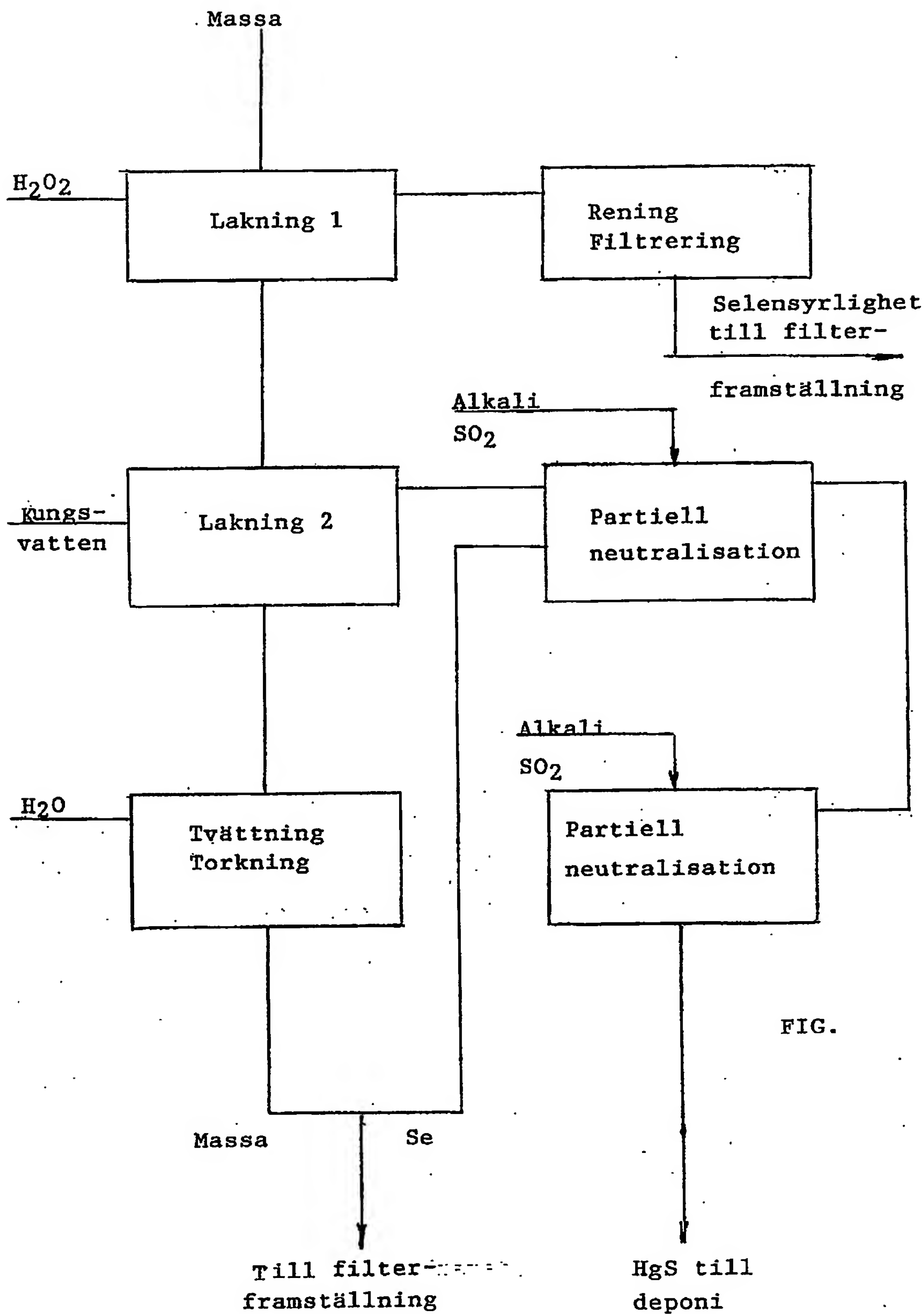


FIG.